





Benzaldehyde-dialkyl acetals

Patent number: EP0237769
Publication date: 1987-09-23
Inventor: KAULEN JOHANNES DR; KRANZ DR ECKART
Applicant: BAYER AG (DE)
Classification:
- **international:** C07C49/255; C07C43/315; C07C45/71; C07C41/50;
C25B3/02; C07D249/08
- **european:** C07C43/315; C07C45/71; C07C49/255;
C07D521/00B1E3A; C25B3/02
Application number: EP19870101830 19870210
Priority number(s): DE19863605451 19860220

Also published as:

 JP62198634 (A)
 EP0237769 (A3)
 DE3605451 (A1)
 EP0237769 (B1)

Cited documents:

 EP0011712

Report a data error here

Abstract of EP0237769

1. Benzaldehyde dialkyl acetals of the formula see diagramm : EP0237769,P8,F1 in which R represents alkyl with 1 to 8 carbon atoms and X represents an oxygen atom or a CH₂ group.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

0 237 769
A2

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 87101830.5

22 Anmeldetag: 10.02.87

51 Int. Cl.³: **C 07 C 49/255**
C 07 C 43/315, C 07 C 45/71
C 07 C 41/50, C 25 B 3/02
C 07 D 249/08

30 Priorität: 20.02.86 DE 3605451

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.09.87 Patentblatt 87/39

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI NL

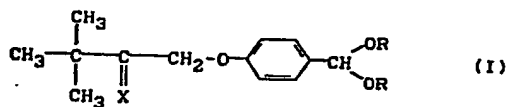
71 Anmelder: BAYER AG
Konzernverwaltung RP Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

72 Erfinder: Kaulen, Johannes, Dr.
Odenthaler Strasse 10
D-5090 Leverkusen 1(DE)

72 Erfinder: Kranz, Dr. Eckart
Am Acker 9
D-5600 Wuppertal 1(DE)

54 Benzaldehyd-dialkylacetale.

57 Neue Benzaldehyd-dialkylacetale der Formel



in welcher
R für Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht und
X für ein Sauerstoffatom oder eine CH₂-Gruppe steht,
ein Verfahren zur Herstellung der neuen Stoffe und deren
Verwendung als Zwischenprodukte zur Synthese von Ver-
bindungen mit fungizider Wirksamkeit.

EP 0 237 769 A2

5 BAYER AKTIENGESELLSCHAFT 5090 Leverkusen, Bayerwerk
Konzernverwaltung RP
Patentabteilung Dü/by-c
Ia/ZP

10

Benzaldehyd-dialkylacetale

15

Die Erfindung betrifft neue Benzaldehyd-dialkylacetale, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als Zwischenprodukte zur Synthese von Verbindungen mit fungizider Wirksamkeit.

20

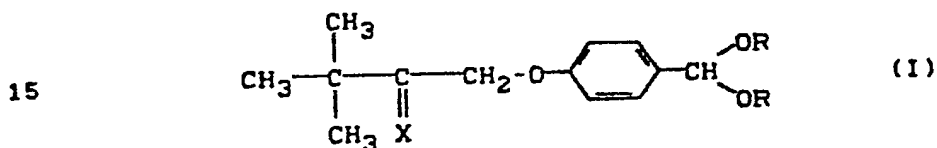
Es ist bereits bekannt geworden, daß man bestimmte in 4-Stellung substituierte Benzaldehyd-dialkylacetale herstellen kann, indem man entsprechende in 4-Stellung substituierte Methyl-benzole elektrochemisch oxidiert (vgl. DE-OS 2 851 732, DE-OS 2 912 058, DE-OS 2 848 397, EP-OS 0 012 240, EP-OS 0 011 712, EP-OS 0 025 883 und US-PS 4 354 904). So sind zum Beispiel auf diese Weise Benzaldehyd-dialkylacetale zugänglich, die in para-Stellung zur Acetalgruppe einen Methoxy-, tert.-Butyloxy-, 25 Phenoxy-, Benzyloxy- oder Allyloxy-Rest enthalten. Eine entsprechende Synthese von Verbindungen mit reaktiven Substituenten am Phenylring ist jedoch noch nicht beschrieben worden.

30
35

Le A 24 313-Ausland

Weiterhin ist bereits bekannt, daß sich fungizid wirksame
 5 1-Hydroxyethyl-triazolyl-Derivate herstellen lassen, indem
 man substituierte Oxirane mit 1,2,4-Triazol umsetzt (vgl.
 EP-OS O 110 048). Die dabei als Ausgangsstoffe benötigten
 Oxirane sind aber nur durch mehrstufige Synthese zugäng-
 10 lich.

Es wurden nun neue Benzaldehyd-dialkylacetale der Formel



in welcher

20 R für Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht und

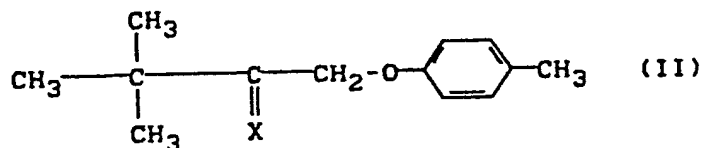
X für ein Sauerstoffatom oder eine CH₂-Gruppe steht,

gefunden.

25

Weiterhin wurde gefunden, daß man die neuen Benzaldehyd-
 dialkylacetale der Formel (I) erhält, wenn man substi-
 tuierte Methylbenzole der Formel

30



35

5 in welcher
X die oben angegebene Bedeutung hat,
in Gegenwart eines Alkohols der Formel

10 ROH (III)

in welcher
15 R die oben angegebene Bedeutung hat,
und in Gegenwart eines Leitsalzes sowie gegebenenfalls in
Gegenwart einer schwer oxidierbaren Aminbase und gegebe-
nenfalls in Gegenwart eines zusätzlichen Verdünnungs-
20 mittels elektrochemisch oxidiert.

25 Schließlich wurde gefunden, daß sich die neuen Benzal-
dehyd-dialkylacetale der Formel (I) sehr gut als Zwischen-
produkte zur Synthese von fungizid wirksamen 1-Hydroxy-
ethyl-triazolyl-Derivaten verwenden lassen.

Es ist als überraschend zu bezeichnen, daß sich die neuen
Benzaldehyd-dialkylacetale der Formel (I) nach dem erfin-
dungsgemäßen Verfahren in glatter Reaktion herstellen
lassen, denn aufgrund des bekannten Standes der Technik
30 war zu erwarten, daß bei der elektrochemischen Oxidation
von substituierten Methyl-benzolen der Formel (II) auch
Nebenreaktionen am Substituenten in para-Stellung zur
Methylgruppe eintreten würden. Im übrigen stellen die

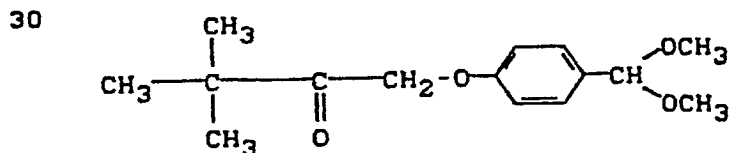
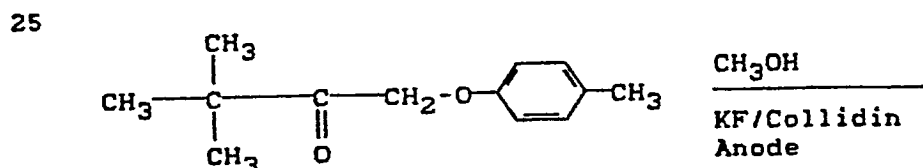
35

- 5 erfindungsgemäßen Benzaldehyd -dialkylacetale der Formel (I) wertvolle Zwischenprodukte für eine einfach durchzuführende Synthese von fungizid wirksamen 1-Hydroxyethyl-triazolyl-Derivaten dar.

- 10 Die erfindungsgemäßen Benzaldehyd-dialkylacetale sind durch die Formel (I) allgemein definiert. In dieser Formel steht R vorzugsweise für Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl und Octyl. X steht für ein Sauerstoffatom oder eine CH₂-Gruppe.

- 15 Ganz besonders bevorzugt sind diejenigen Stoffe der Formel (I), in denen R für Methyl oder Ethyl steht und X die oben angegebenen Bedeutungen hat.

- 20 Verwendet man tert.-Butyl-(4-methyl-phenoxy)-methyl-ke-ton und Methanol als Ausgangsstoffe, Kaliumfluorid als Leit-salz und Collidin als schwer oxidierbare Aminbase, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.



35

5 Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren als Ausgangsstoffe benötigten substituierten Methylbenzole sind durch die Formel (II) definiert. In dieser Formel steht X für ein Sauerstoffatom oder eine CH_2 -Gruppe.

10 Die substituierten Methylbenzole der Formel (II) sind bekannt oder lassen sich nach prinzipiell bekannten Verfahren in einfacher Weise herstellen.

15 Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Alkohole sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In dieser Formel hat R vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe für den Rest R als bevorzugt genannt wurden.

20 Als Leitsalze können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens alle in der Elektrochemie üblichen Leitsalze eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Leitsalze, die in den zu elektrolysierenden Lösungen löslich und unter den Versuchsbedingungen weitgehend stabil
25 sind. Als Beispiele für derartige Leitsalze seien genannt: Fluoride, wie Kaliumfluorid, ferner Tetrafluoroborate, wie Tetraethylammoniumtetrafluoroborat, außerdem Perchlorate, wie Tetraethylammonium-perchlorat, weiterhin Sulfate, wie Ethyl-tetraethylammonium-sulfat, darüber hinaus Tosylate,
30 wie Tetraethylammonium-tosylat, und auch Alkoholate, wie Natriummethylat.

35

5 Als schwer oxidierbare Aminbasen, die dem Elektrolyten bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zugesetzt werden können, kommen vorzugsweise Pyridin, Collidin und 2,6-Lutidin in Frage.

10 Zur Verbesserung der Löslichkeit der substituierten Methylbenzole können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zusätzliche Verdünnungsmittel eingesetzt werden. Vorzugsweise in Betracht kommen dabei Nitrile, wie Acetonitril, ferner Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, außerdem Ether, wie
15 Dimethoxyethan, und weiterhin Ketone, wie Aceton.

Die elektrochemische Oxidation nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann sowohl in einer geteilten als auch in einer ungeteilten Zelle durchgeführt werden. Als Elektrolyt
20 dient dabei eine Lösung aus dem jeweiligen substituierten Methylbenzol, Alkohol und Leitsalz sowie gegebenenfalls schwer oxidierbarer Aminbase und zusätzlichem Verdünnungsmittel.

25 Die Zusammensetzung des Elektrolyten kann in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen verwendet man Elektrolyten, die zwischen 4 und 40 Gew.-% an substituiertem Methylbenzol der Formel (II), zwischen 50 und 95 Gew.-% an Alkohol der Formel (III), zwischen 0,5 und
30 10 Gew.-% an Leitsalz, zwischen 0 und 5 Gew.-% an schwer oxidierbarer Aminbase und zwischen 0 und 30 Gew.-% an zusätzlichem Verdünnungsmittel enthalten.

35

5 Als Anodenmaterialien können alle unter den Versuchsbe-
dingungen beständigen Elektrodenmaterialien eingesetzt
werden. Beispiele für geeignete Anodenmaterialien sind
Graphit, graphitgefüllte Kunststoffe, glasartiger Kohlen-
stoff, Edelmetalle wie Platin und Gold sowie edelmetall-
beschichtete Titanelektroden. Als Kathoden werden
10 beispielsweise Graphit-, Eisen-, Stahl-, Blei- oder Edel-
metallelektroden eingesetzt.

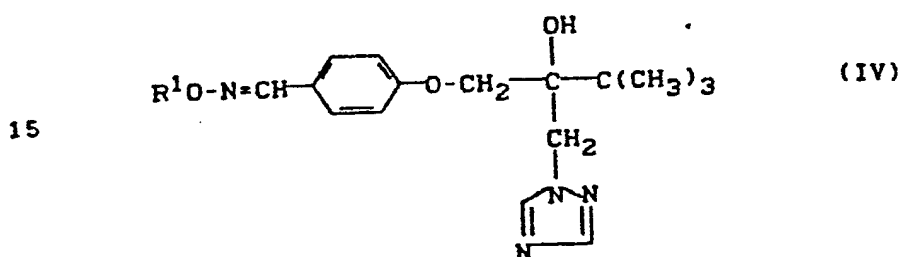
Die Stromdichten, der Umsatz und die Reaktionstemperaturen
können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen
15 Verfahrens innerhalb eines größeren Bereiches variiert
werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Stromdichten zw-
ischen 1 und 20 A/dm², bei Umsätzen zwischen 2 und 5 F/Mol
an substituiertem Methylbenzol der Formel (II) und bei
Temperaturen zwischen 0° C und 60° C.
20

Die Aufarbeitung erfolgt bei dem erfindungsgemäßen
Verfahren nach üblichen Methoden. Im allgemeinen geht man
so vor, daß man die Elektrolysenausträge destilliert.
Überschüssiger Alkohol und gegebenenfalls noch vorhandenes
25 substituiertes Methylbenzol sowie Aminbase und zusätzliche
Verdünnungsmittel werden von den gewünschten Endprodukten
der Formel (I) durch Destillation abgetrennt und können
erneut zur Elektrolyse eingesetzt werden.

30 Die so erhaltenen erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I)
lassen sich, falls erforderlich, durch fraktionierte
Destillation von eventuell noch vorhandenen Verunrei-
nigungen trennen. Das verwendete Leitsalz kann bei-
spielsweise vor der Destillation abfiltriert und zur
35 Elektrolyse zurückgeführt werden.

Wie schon oben erwähnt, eignen sich die erfindungsgemäßen
 5 Benzaldehyd-dialkylacetale der Formel (I) als Zwischen-
 produkte zur Synthese von 1-Hydroxyethyl-triazolyl-Deri-
 vaten, welche fungizide Eigenschaften besitzen (vgl. EP-OS
 O 110 048).

10 So lassen sich 1-Hydroxyethyl-triazolyl-Derivate der
 Formel



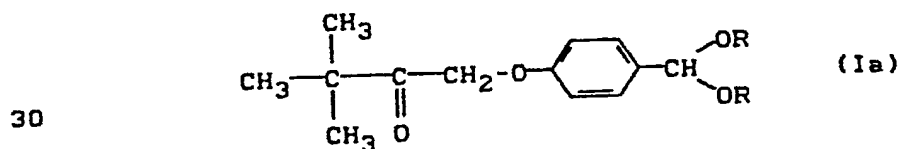
20 in welcher

R^1 für Alkyl steht,

herstellen, indem man

25

a) Benzaldehyd-dialkyl-acetale der Formel



in welcher

35

R die oben angegebene Bedeutung hat,

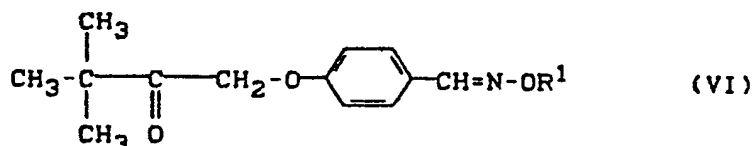
mit Hydroxylamin-Derivaten der Formel



in welcher

R^1 die oben angegebene Bedeutung hat,

oder mit deren Salzen in Gegenwart eines Verdünnungs-
mittels, wie z.B. Methanol oder Ethanol, sowie gege-
benenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels, wie
z.B. Natriumacetat, bei Temperaturen zwischen 50 und
100°C umgesetzt und die so erhaltenen Verbindungen der
Formel



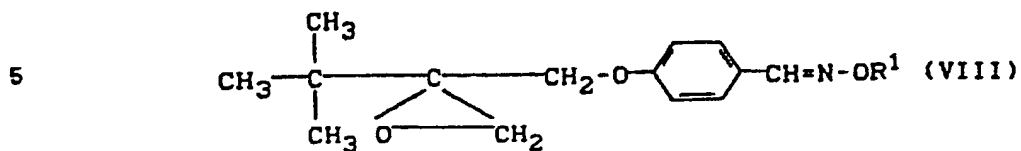
in welcher

R^1 die oben angegebene Bedeutung hat,

mit Trimethylsulfonium-methylsulfat der Formel



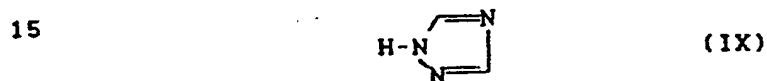
in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z.B.
Acetonitril, sowie in Gegenwart einer Base, wie z.B.
Natriummethylat, bei Temperaturen zwischen 0°C und
60°C umgesetzt und die dabei entstehenden Oxirane der
Formel



in welcher

10 R^1 die oben angegebene Bedeutung hat,

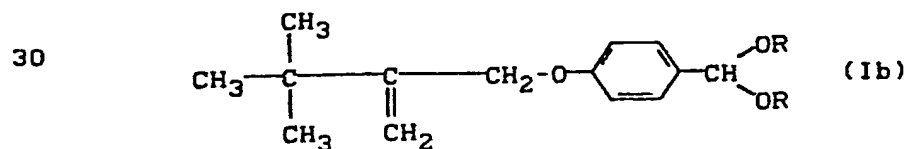
mit 1,2,4-Triazol der Formel



20 oder dessen Alkalimetall-Salzen in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z.B. Dimethylformamid, sowie gegebenenfalls in Gegenwart einer Base, wie z.B. Natriumcarbonat oder Kaliumcarbonat, bei Temperaturen zwischen 60 und 150°C umsetzt,

25 oder

b) Benzaldehyd-dialkyl-acetale der Formel



35

in welcher

5

R die oben angegebene Bedeutung hat,

mit Hydroxylamin-Derivaten der Formel

10



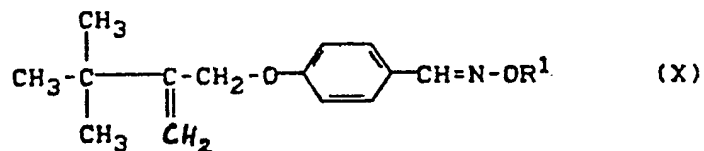
in welcher

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat,

15

oder mit deren Salzen in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z.B. Methanol oder Ethanol, sowie gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels, wie z.B. Natriumacetat, bei Temperaturen zwischen 50 und 100°C umgesetzt und die so erhaltenen Verbindungen der Formel

20



25

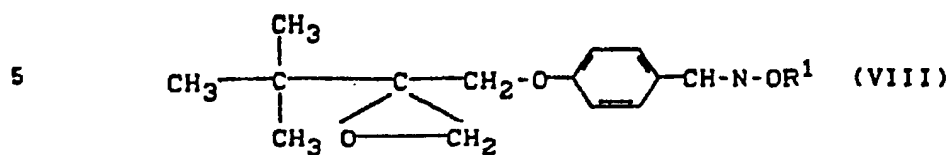
in welcher

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat,

30

mit Persäuren, wie z.B. Peressigsäure, in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z.B. Eisessig, bei Temperaturen zwischen 0°C und 50°C epoxidiert und die dabei entstehenden Oxirane der Formel

35



10 in welcher

R^1 die oben angegebene Bedeutung hat,

nach der unter (a) angegebenen Verfahrensweise weiter umsetzt.

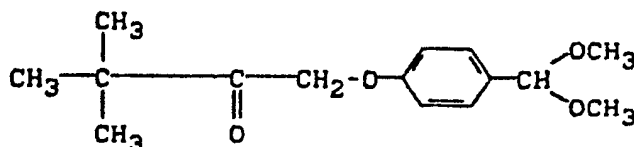
15 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Benzaldehyd-dialkyl-acetale wird durch die folgenden Beispiele veranschaulicht.

Herstellungsbeispiele

5

Beispiel 1

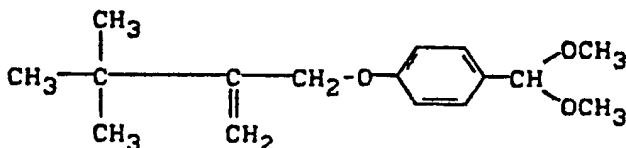
10



Eine Lösung von 20,6 g (0,1 Mol) tert.-Butyl-(4-methyl-
 15 phenoxy)-methyl-ke-ton und 1 g Kaliumfluorid in 60 ml
 Methanol und 1 ml Collidin wird in einer ungeteilten Zelle
 an einer Graphit-Anode und einer Edelstahl-Kathode bei
 einer Stromdichte von 10 A/dm² und einer Temperatur
 zwischen 25° C und 35° C bis zum Verbrauch von 0,4 F
 20 elektrolysiert. Anschließend engt man den Elektrolyten im
 Wasserstrahlvakuum ein, saugt das enthaltene Salz ab und
 destilliert den Rückstand. Man gewinnt dabei in einer Vor-
 fraktion 3,0 g tert.-Butyl-(4-methyl-phenoxy)-methyl-ke-ton
 vom Siedepunkt 110-120° C/0,1 mbar zurück. Als Haupt-
 25 fraktion erhält man 15,3 g (57 % der Theorie) an tert.-
 Butyl-[4-(dimethoxy-methyl)-phenoxy]-methyl-ke-ton vom
 Siedepunkt 125-135° C/0,1 mbar.

Beispiel 2

30



35

5 Eine Lösung von 20,6 g (0,1 Mol) 2-tert.-Butyl-3-(4-methyl-phenoxy)-prop-1-en und 1 g Kaliumfluorid in 60 ml Methanol und 1 ml Collidin wird in einer ungeteilten Zelle an einer Graphit-Anode und einer Edelstahl-Kathode bei einer Stromdichte von 10 A/dm² und einer Temperatur zwischen 25°C und 35°C bis zum Verbrauch von 0,4 F
10 elektrolysiert. Anschließend engt man den Elektrolyten im Wasserstrahlvakuum ein, saugt das enthaltene Salz ab und destilliert den Rückstand. Man gewinnt dabei in einer Vorfraktion 1,0 g tert.-Butyl-(4-methyl-phenoxy)-prop-1-en vom Siedepunkt 100 bis 110°C/0,1 mbar zurück. Als Haupt-
15 fraktion erhält man 18,7 g (71 % der Theorie) an 2-tert.-Butyl-3-[4-(dimethoxy-methyl)-phenoxy]-prop-1-en vom Siedepunkt 110 bis 115°C/0,1 mbar.

20

25

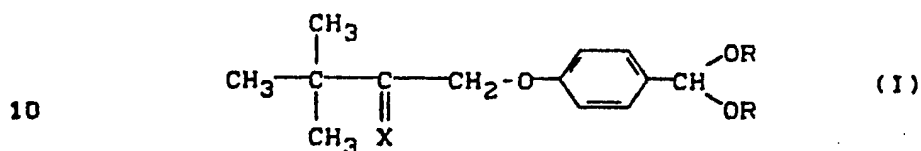
30

35

Patentansprüche

5

1. Benzaldehyd-dialkylacetale der Formel



in welcher

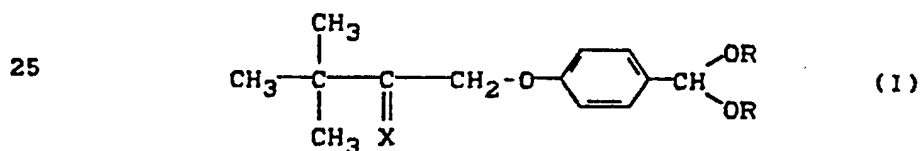
15

R für Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht
und

X für ein Sauerstoffatom oder eine CH₂-Gruppe
steht.

20

2. Verfahren zur Herstellung von Benzaldehyd-dialkyl-
acetalen der Formel



in welcher

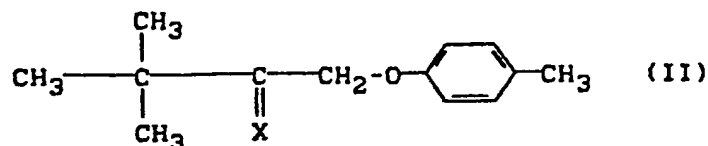
30

R für Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht
und

X für ein Sauerstoffatom oder eine CH₂-Gruppe
steht,

35

dadurch gekennzeichnet, daß man substituierte Methyl-
benzole der Formel



in welcher

X die oben angegebene Bedeutung hat,

in Gegenwart eines Alkohols der Formel



in welcher

R die oben angegebene Bedeutung hat,

und in Gegenwart eines Leitsalzes sowie gegebenenfalls in Gegenwart einer schwer oxidierbaren Aminbase und gegebenenfalls in Gegenwart eines zusätzlichen Verdünnungsmittels elektrochemisch oxidiert.

3. Verwendung von Benzaldehyd-dialkylacetalen der Formel (I) als Zwischenprodukte zur Synthese von 1-Hydroxyethyl-triazolyl-Derivaten mit fungizider Wirksamkeit.